

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/94517 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C11D 3/37**,
17/00, 17/06, 1/02, 1/38, 1/66, 3/04, 3/20

Jürgen [DE/DE]; Hagellochstr. 48, 67063 Ludwigshafen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06341

(74) **Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Juni 2001 (05.06.2001)

(81) **Bestimmungsstaaten (national)**: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 27 638.5 6. Juni 2000 (06.06.2000) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): BOECKH, Dieter** [DE/DE]; Zeppelinweg 3, 67117 Limburgerhof (DE). **NÖRENBERG, Ralf** [DE/DE]; Mainzer Str. 28, 64572 Büttelborn (DE). **HILDEBRANDT, Sören** [DE/DE]; Alte Schwegenheimer Str. 23, 67346 Speyer (DE). **MOHR, Bernhard** [DE/DE]; Obere Seegasse 12, 69124 Heidelberg (DE). **SCHÖPKE, Holger** [DE/DE]; Bannholzweg 49, 69151 Neckargemünd (DE). **LEYRER, Reinhold, J.** [DE/DE]; Wasgauring 4, 67125 Dannstadt (DE). **HUFF,**

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** USE OF CATIONICALLY MODIFIED, PARTICULATE, HYDROPHOBIC POLYMERS AS AN ADDITIVE FOR RINSING, CLEANING AND IMPREGNATING AGENTS FOR HARD SURFACES

(54) **Bezeichnung:** VERWENDUNG VON KATIONISCH MODIFIZIERTEN, TEILCHENFÖRMIGEN, HYDROPHOBEN POLYMEREN ALS ZUSATZ ZU SPÜL-, REINIGUNGS- UND IMPRÄGNIERMITTELN FÜR HARTE OBERFLÄCHEN

(57) **Abstract:** The invention relates to the use of cationically modified, particulate, hydrophobic polymers whose surface is cationically modified by coverage with cationic polymers and whose particulate size is between 10 nm and 100 µm, as an additive for rinsing, cleaning and impregnating agents for hard surfaces. The invention also relates to rinsing, cleaning and impregnating agents containing said cationically modified, particulate, hydrophobic polymers.

(57) **Zusammenfassung:** Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül-, Reinigungs- und Imprägniermitteln für harte Oberflächen sowie Spül-, Reinigungs- und Imprägniermittel, die die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren enthalten.



WO 01/94517 A1

Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren als Zusatz zu Spül-, Reinigungs- und Imprägniermitteln für harte Oberflächen

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren als Zusatz zu Spül-, Reinigungs- und Imprägniermitteln für harte Oberflächen sowie Spül-, Reinigungs- und Imprägniermittel, die kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere enthalten.

Dispersionen von Partikeln hydrophober Polymerer, insbesondere wäßrige Dispersionen von synthetischen Polymeren und von Wachsen, werden in der Technik dazu verwendet, um die Eigenschaften von Oberflächen zu modifizieren. Beispielsweise verwendet man wäßrige Dispersionen von feinteiligen hydrophoben Polymeren als Bindemittel in Papierstreichmassen für die Beschichtung von Papier oder als Anstrichmittel. Die jeweils auf ein Substrat nach gängigen Methoden, z.B. durch Rakeln, Streichen, Tränken oder Imprägnieren, aufgetragenen Dispersionen werden getrocknet. Dabei verfilmen die dispers verteilten Partikeln auf der jeweiligen Oberfläche zu einem zusammenhängenden Film.

25

Wäßrige Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Pflegeprozesse werden dagegen üblicherweise in einer stark verdünnten Flotte durchgeführt, wobei die Inhaltsstoffe der jeweils angewendeten Formulierung nicht auf dem Substrat verbleiben, sondern vielmehr mit dem Abwasser entsorgt werden. Die Modifizierung von Oberflächen mit dispergierten hydrophoben Partikeln gelingt in den vorstehend genannten Prozessen nur in gänzlich unbefriedigendem Maße. So ist beispielsweise aus der US-A-3 580 853 eine Waschmittelformulierung bekannt, die eine wasserunlösliche feinteilige Substanz wie Biozide und bestimmte kationische Polymere enthält, die die Ablagerung und Retention der Biozide auf den Oberflächen des Waschguts erhöhen.

Aus der US-A-5 476 660 ist außerdem das Prinzip der Verwendung polymerer Retentionsmittel für kationische oder zwitterionische Dispersionen von Polystyrol oder Wachs bekannt, die in den dispergierten Teilchen einen Aktivstoff eingebettet enthalten. Diese dispergierten Teilchen werden als "Carrier Partikel" bezeichnet, weil sie auf der behandelten Oberfläche haften und dort den Aktivstoff z.B. bei der Anwendung in tensidhaltigen Formulierungen freisetzen.

2

Aus der US-A-3 993 830 ist bekannt, einen nicht-permanenten Finish zur Schmutzabweisung dadurch auf ein Textilgut aufzubringen, daß man das Textilgut mit einer verdünnten wäßrigen Lösung behandelt, die ein Polycarboxylatpolymer und ein wasserlösliches Salz eines mehrwertigen Metalls enthält. Als Polycarboxylatpolymer kommen vorzugsweise wasserlösliche Copolymerisate aus ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren und Alkylacrylaten in Betracht. Die Mischungen werden bei der Textilwäsche im Haushalt im Spülgang der Waschmaschine eingesetzt.

10

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine weitere Methode zur Modifizierung von harten Oberflächen zur Verfügung zu stellen.

- 15 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit der Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül-, Reinigungs- und Imprägniermitteln für harte Oberflächen.

- Die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren sind beispielsweise durch Behandlung von wäßrigen Dispersionen teilchenförmiger, hydrophober Polymerer mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Polymeren erhältlich. Dies geschieht am einfachsten in der Weise, daß man eine wäßrige Dispersion von teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung oder Dispersion eines kationischen Polymeren vereinigt. Die kationischen Polymeren werden vorzugsweise in Form von wäßrigen Lösungen eingesetzt, jedoch kann man auch wäßrige Dispersionen von kationischen Polymeren verwenden, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Durchmesser bis zu 1 µm haben. Meistens mischt man die beiden Komponenten bei Raumtemperatur, kann jedoch das Mischen bei Temperaturen von z.B. 0° bis 100°C vornehmen, vorausgesetzt, daß die Dispersionen beim Erhitzen nicht koagulieren.

- Die Dispersionen der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren können mit Hilfe eines anionischen Emulgators oder Schutzkolloids stabilisiert sein. Andere Dispersionen, die mit gleichem Erfolg eingesetzt werden können, sind frei von Schutzkolloiden und Emulgatoren und enthalten jedoch dafür als hydrophobe Polymere Copolymerisate, die mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten. Solche Dispersionen von anionische Gruppen aufweisenden Copolymerisaten können gegebenenfalls zusätzlich einen Emulgator und/oder ein Schutzkolloid enthalten. Vorzugs-

weise kommen dabei anionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide zum Einsatz.

Bei der Behandlung der anionisch eingestellten Dispersionen der hydrophoben Polymeren mit einer wäßrigen Lösung eines kationischen Polymeren werden die ursprünglich anionisch dispergierten Teilchen umgeladen, so daß sie nach der Behandlung vorzugsweise eine kationische Ladung tragen. So haben beispielsweise kationisch modifizierte Dispersionen von teilchenförmigen hydrophoben Polymeren in 0,1 gew.-%iger wäßriger Dispersion ein Grenzflächenpotential von -5 bis +50 mV, vorzugsweise von -2 bis +25 mV, insbesondere von 0 bis +15 mV. Das Grenzflächenpotential wird bestimmt durch Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit in verdünnter wäßriger Dispersion und den pH-Wert der vorgesehenen Anwendungsflotte.

Der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren beträgt beispielsweise 1 bis 12 und liegt vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, insbesondere im Bereich von 2,5 bis 8. Im Falle der Verwendung von Teilchen aus Polymeren mit einem Gehalt an über 10 Gew.-% anionischen Monomeren liegt der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen bei 1 bis 7,5, vorzugsweise bei 2 bis 5,5, insbesondere bei 2,5 bis 5.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden hydrophoben Polymerisate sind in Wasser beim pH-Wert der Anwendung unlöslich. Sie liegen darin in Form von Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm, vorzugsweise 25 nm bis 20 µm, besonders bevorzugt 40 nm bis 2 µm und insbesondere 60 bis 800 nm vor und können aus den wäßrigen Dispersionen als Pulver gewonnen werden. Die mittlere Teilchengröße der hydrophoben Polymerisate kann z.B. unter dem Elektronenmikroskop oder mit Hilfe von Lichtstreuexperimenten bestimmt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden Teilchen der hydrophoben Polymerisate ein pH-abhängiges Löslichkeits- und Quellungsverhalten. Bei pH-Werten unterhalb von 6,5, besonders unterhalb von 5,5 und insbesondere unterhalb von 5 sind die Teilchen wasserunlöslich und bewahren ihren partikulären Charakter bei der Dispergierung in konzentrierten sowie in verdünnten wäßrigen Medien. Carboxylgruppen enthaltende hydrophobe Polymerteilchen quellen dagegen in Wasser unter neutralen und alkalischen Bedingungen. Dieses Verhalten von anionische Gruppen aufweisenden hydrophoben Polymerisaten ist aus der Literatur bekannt, vgl. M.Siddiq et.al, die in Colloid.Polymer.Sci. 277, 1172 - 1178 (1999) über das Verhalten von Partikeln

4

aus Methacrylsäure/Ethylacrylat-Copolymeren in wäßrigem Medium berichten.

Hydrophobe Polymerisate sind beispielsweise erhältlich durch
5 Polymerisation von Monomeren aus der Gruppe der Alkylester von C_3 - C_5 -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und einwertigen C_1 - C_{22} -Alkoholen, Hydroxyalkylester von C_3 - C_5 -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und zweiwertigen C_2 - C_4 -Alkoholen, Vinyl-
10 ester von gesättigten C_1 - C_{18} -Carbonsäuren, Ethylen, Propylen, Isobutylen, C_4 - C_{24} - α -Olefine, Butadien, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Tetrafluorethylen, Vinyliden-
fluorid, Fluorethylen, Chlortrifluorethylen, Hexafluorpropen, Ester und Amide von C_3 - C_5 -monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Perfluoralkylgruppen enthaltenden Alkoholen bzw. Aminen,
15 Allyl- und Vinyl-ester von Perfluoralkylgruppen enthaltenden Carbonsäuren oder deren Mischungen. Hierbei kann es sich um Homo- oder um Copolymerisate handeln.

Beispiele für hydrophobe Copolymerisate sind Copolymerisate aus
20 Ethylacrylat und Vinylacetat, Copolymerisate aus Butylacrylat und Styrol, Copolymerisate von (Meth)Acrylsäureestern der perfluoralkylsubstituierten Alkohole der Formel $CF_3-(C_2F_4)_n-(CH_2)_m-OH$ oder $C_2F_5-(C_2F_4)_n-(CH_2)_m-OH$ ($n = 1 - 10$, $m = 0 - 10$) mit (Meth)Acrylsäureestern und/oder (Meth)Acrylsäure, Copolymerisate aus Ethylen
25 und Tetrafluorethylen sowie Copolymerisate aus Butylacrylat und Vinylacetat. Die genannten Copolymeren können die Monomeren in beliebigen Verhältnissen einpolymerisiert enthalten.

Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann
30 beispielsweise dadurch erzielt werden, daß man die den Copolymeren zugrunde liegenden Monomeren in Gegenwart geringer Mengen an anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, Vinylsulfonat und/oder Maleinsäure und gegebenenfalls in Gegenwart von
35 Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden copolymerisiert.

Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man die Copolymerisation in Gegenwart von anionischen Schutzkolloiden und/oder anionischen
40 Emulgatoren durchführt.

Der anionische Charakter der erwähnten Polymerisate kann aber auch dadurch erzielt werden, daß man die fertigen Polymerisate in Gegenwart von anionischen Schutzkolloiden und/oder anionischen
45 Emulgatoren emulgiert bzw. dispergiert.

5

Hydrophobe Polymere enthalten beispielsweise

- (a) 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 75 Gew.-%, mindestens eines wasserun-
 5 löslichen nichtionischen Monomeren,
- (b) 0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-%, mindestens eines Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren oder deren Salze,
- 10 (c) 0 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, eines Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen enthaltenden Monomeren oder deren Salze,
- (d) 0 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-%, mindestens eines wasserlöslichen nichtionischen Monomeren und
- 15 (e) 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, mindestens eines mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomers

in einpolymerisierter Form.

- 20 Polymere, die mindestens ein anionisches Monomer (b) oder (c) enthalten, können ohne zusätzliche anionische Emulgatoren oder Schutzkolloide eingesetzt werden. Polymere, die weniger als 0,5 % anionischer Monomere enthalten werden meistens zusammen mit mindestens einem anionischen Emulgator und/oder Schutzkolloid einge-
 25 setzt.

- Vorzugsweise eingesetzte Monomere (a) sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, sec-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat,
- 30 Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, (Meth)Acrylsäureester der perfluoralkylsubstituierten Alkohole $\text{CF}_3-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ oder $\text{C}_2\text{F}_5-(\text{C}_2\text{F}_4)_n-(\text{CH}_2)_m-\text{OH}$ ($n = 2 - 8$, $m = 1$ oder 2), Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol, Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Diisobuten und Tetrafluorethylen, besonders bevorzugte Monomere a)
 - 35 sind Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat und Vinylacetat.

- Bevorzugt eingesetzte hydrophobe Polymere enthalten weniger als 75 Gew.-% eines nichtionischen wasserunlöslichen Monomeren (a)
- 40 einpolymerisiert, dessen Homopolymere eine Glasstemperatur T_g von mehr als 60°C haben.

- Vorzugsweise eingesetzte Monomere (b) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäurehalbester von C_1 - C_8 -Alkoholen.
- 45

6

Monomere der Gruppe (c) sind beispielsweise Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure sowie die Alkali- und Ammoniumsalze dieser Monomere.

- 5 Geeignete Monomere (d) sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylloxazolidon, Methylpolyglykolacrylate, Methylpolyglykolmethacrylate und Methylpolyglykolacrylamide. Vorzugsweise eingesetzte Monomere (d) sind Vinylpyrrolidon, Acrylamid und N-Vinylformamid.

10

Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere (e) sind beispielsweise Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinyl-ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise

- 15 verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen. Beispiele sind Butandiololdiacrylat, Hexandiololdiacrylat, Trimethylolpropantri-acrylat und Tripropylenglycoldiacrylat.

- 20 Weitere geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere (e) sind z.B. Allylester ungesättigter Carbonsäuren, Divinylbenzol, Methylenbisacrylamid und Divinylharnstoff.

- Solche Copolymerisate können nach den bekannten Verfahren der
25 Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation der Monomeren unter Verwendung von radikalischen Polymerisationsinitiatoren hergestellt werden. Vorzugsweise werden die teilchenförmigen hydrophoben Polymerisate nach dem Verfahren der Emulsionspolymerisation in Wasser erhalten. Die Polymerisate
30 haben beispielsweise Molmassen von 1 000 bis 2 Millionen, vorzugsweise von 5 000 bis 500 000, meistens liegen die Molmassen der Polymerisate in dem Bereich von 10 000 bis 150 000.

- Zur Begrenzung der Molmassen der Polymerisate können übliche Reg-
35 ler bei der Polymerisation zugesetzt werden. Beispiele für typische Regler sind Mercaptoverbindungen wie Mercaptoethanol oder Thioglycolsäure.

- Außer den genannten Polymerisationsverfahren kommen auch andere
40 Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerteilchen in Betracht. So kann man z.B. Polymerisate durch Erniedrigung der Löslichkeit der Polymerisate in dem Lösemittel ausfällen. Eine solche Methode besteht beispielsweise darin, daß man ein saure Gruppen enthaltendes Copolymerisat in einem geeig-
45 neten mit Wasser mischbaren Lösemittel löst und so in einen Überschuß Wasser dosiert, daß der pH-Wert der Vorlage um mindestens 1 niedriger liegt als der Äquivalenz-pH-Wert des Copolymeren. Unter

Äquivalenz-pH-Wert ist der pH-Wert zu verstehen, bei dem 50% der sauren Gruppen des Copolymeren neutralisiert sind. Bei diesem Verfahren kann es erforderlich sein, ein Dispergierhilfsmittel, pH-Regulatoren und/oder Salze zuzusetzen, um stabile feinteilige
5 Dispersionen zu erhalten.

Zur Modifizierung von erfindungsgemäß zu verwendenden feinteiligen hydrophoben Polymerisaten, die anionische Gruppen enthalten, kann man bei der Dispergierung zusätzlich andere Polymere
10 zusetzen, die teilweise oder vollständig damit reagieren oder assoziieren und ausfallen. Solche Polymere sind beispielsweise Polysaccharide, Polyvinylalkohole und Polyacrylamide.

Teilchenförmige, hydrophobe Polymere können auch dadurch hergestellt werden, daß man eine Schmelze der hydrophoben Polymeren kontrolliert emulgiert. Hierzu wird z.B. das Polymer bzw. eine Mischung des Polymeren mit weiteren Zusätzen aufgeschmolzen und unter Einwirkung starker Scherkräfte, z.B. in einem Ultra-Turrax, so in einen Überschuß Wasser dosiert, daß der pH-Wert der Vorlage
20 um mindestens 1 niedriger liegt als der Äquivalenz-pH-Wert des Polymeren. Dabei kann es gegebenenfalls erforderlich sein, Emulgierhilfsmittel, pH-Regulatoren und/oder Salze zuzusetzen, um stabile feinteilige Dispersionen zu erhalten. Auch bei dieser Variante der Herstellung feinteiliger Polymer-Dispersionen kann man
25 zusätzliche Polymere wie Polysaccharide, Polyvinylalkohole oder Polyacrylamide mitverwenden, insbesondere dann, wenn das hydrophobe Polymerisat anionische Gruppen enthält.

Eine weitere Methode zur Herstellung feinteiliger hydrophober
30 Polymerisate, die anionische Gruppen enthalten, besteht darin, daß man wäßrige, alkalische Lösungen der Polymeren vorzugsweise unter Einwirkung starker Scherkräfte mit einer Säure versetzt.

Beispiele für anionische Emulgatoren sind anionische Tenside und
35 Seifen. Als anionische Tenside können Alkyl- und Alkenylsulfate, -sulfonate, -phosphate und -phosphonate, Alkyl- und Alkenylbenzolsulfonate, Alkylethersulfate und -phosphate, gesättigte und ungesättigte C₁₀-C₂₅-Carbonsäuren und deren Salze verwendet werden.

40 Zusätzlich können nichtionische und/oder betainische Emulgatoren eingesetzt werden. Eine Beschreibung geeigneter Emulgatoren findet man z.B. in Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
45 gart, 1961, Seiten 192 bis 208.

8

Beispiele für anionische Schutzkolloide sind wasserlösliche anionische Polymere. Dabei können sehr unterschiedliche Polymertypen eingesetzt werden. Vorzugsweise kommen anionisch substituierte Polysaccharide und/oder wasserlösliche anionische Copolymere von

5 Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäurehalb-
estern, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylamidopropan-
sulfonsäure mit anderen vinylischen Monomeren zum Einsatz. Geeig-
nete anionisch substituierte Polysaccharide sind z.B. Carboxy-
methylcellulose, Carboxymethylstärke, oxidierte Stärke, oxidierte

10 Cellulose und andere oxidierte Polysaccharide sowie die entspre-
chenden Derivate der teilabgebauten Polysaccharide.

Geeignete wasserlösliche anionische Copolymere sind beispiels-
weise Copolymere von Acrylsäure mit Vinylacetat, Acrylsäure mit

15 Ethylen, Acrylsäure mit Acrylamid, Acrylamidopropan-sulfonsäure
mit Acrylamid oder Acrylsäure mit Styrol.

Zusätzlich können andere nichtionische und/oder betainische
Schutzkolloide eingesetzt werden. Eine Übersicht über üblicher-
20 weise eingesetzte Schutzkolloide findet sich in Houben Weyl,
Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare
Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 411 bis 420.

Für die Herstellung von teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren

25 verwendet man vorzugsweise anionische polymere Schutzkolloide,
die zu Primärpartikeln mit anionischen Gruppen an der Partikel-
oberfläche führen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden kationisch modifizierten,
30 teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren sind erhältlich durch
Belegung der Oberfläche der anionisch dispergierten, teilchen-
förmigen, hydrophoben Polymeren mit kationischen Polymeren. Als
kationische Polymere können sämtliche kationische synthetische
Polymeren verwendet werden, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen

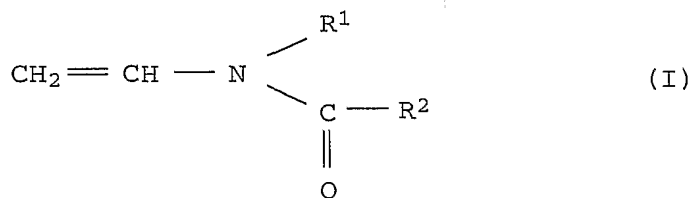
35 enthalten. Beispiele für solche kationische Polymere sind Vinyl-
amineinheiten enthaltende Polymere, Vinylimidazoleinheiten ent-
haltende Polymere, quaternäre Vinylimidazoleinheiten enthaltende
Polymere, Kondensate aus Imidazol und Epichlorhydrin, vernetzte
Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte vernetzte Polyamido-

40 amine, Polyethylenimine, alkoxylierte Polyethylenimine, vernetzte
Polyethylenimine, amidierte Polyethylenimine, alkylierte Poly-
ethylenimine, Polyamine, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate,
alkoxylierte Polyamine, Polyallylamine, Polydimethyldiallylammo-
niumchloride, basische (Meth)Acrylamid- oder -estereinheiten ent-

45 haltende Polymere, basische quaternäre (Meth)Acrylamid- oder
-estereinheiten enthaltende Polymere und/oder Lysinkondensate.

Zur Herstellung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel

5



10

aus, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und C_1 - C_6 -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$ in Formel I), N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate sind beispielsweise aus US-A-4 421 602, EP-A-0 216 387 und EP-A-0 251 182 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von Polymerisaten, die die Monomeren der Formel I einpolymerisiert enthalten, mit Säuren, Basen oder Enzymen erhalten.

Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen alle damit copolymerisierbaren Verbindungen in Betracht. Beispiele hierfür sind Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie C_1 - C_6 -Alkylvinylether, z.B. Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte C_3 - C_6 -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinyllessigsäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat.

40

Unter kationischen Polymeren werden auch amphotere Polymerisate verstanden, die eine netto-kationische Ladung aufweisen, d.h. die Polymeren enthalten sowohl anionische als auch kationische Monomere einpolymerisiert, jedoch ist der molare Anteil der im Polymeren enthaltenen kationischen Einheiten größer als der der anionischen Einheiten.

45

10

Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich von Glykolen bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmeth-
5 acrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethyl-
10 acrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutylacrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpeter-
15 säure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

20

Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Di-
25 methylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert.-Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylamino-
30 propylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol
35 sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol, und N-Vinylimidazoline, wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer
40 in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie Dial-
45 lyldimethylammoniumchloride.

11

Außerdem kommen als Comonomere Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acrylsäure-3-sulfopropylester in Frage, wobei der Gehalt der amphoteren Copolymerisate an kationischen Einheiten den Gehalt an anionischen Einheiten übertrifft, so daß die Polymeren insgesamt eine kationische Ladung haben.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

10

- 99,99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 99,9 bis 5 mol-%, N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
 - 0,01 bis 99 mol-%, vorzugsweise 0,1 bis 95 mol-%, andere damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere
- in einpolymerisierter Form.

15

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die durch Copolymerisieren von

20

- N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon oder C₁-C₆-Alkylvinylethern

25

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z.B. 0,1 bis 100 mol-% beträgt.

30

Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung

35

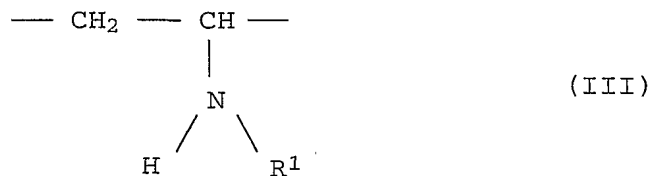
40



wobei R² die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel

45

12



5

enthalten, in der R^1 die in Formel I angegebene Bedeutung hat. Bei Verwendung von Säuren als Hydrolysemittel liegen die Ein-
 10 heiten III als Ammoniumsalz vor.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 70 bis 100 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der
 15 Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 5 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Ester-
 20 gruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder
 25 Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidin-einheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B.
 30 von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entstehen. Die Molmassen der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250
 35 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wäßrige Lösungen von
 40 Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit Hilfe einer Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton, hergestellt werden. Auch die unten be-
 45 schriebenen wäßrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen

enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe einer Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden.

Polyethylenimine werden beispielsweise durch Polymerisation von
5 Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren hergestellt. Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugsweise von 200 bis 500 000. Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 100 000 eingesetzt. Außer-
10 dem eignen sich wasserlösliche vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimininen mit Vernetzern wie Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten erhältlich sind. Auch amidische Polyethylenimine sind geeignet, die
15 beispielsweise durch Amidierung von Polyethylenimininen mit C_1 - C_{22} -Monocarbonsäuren erhältlich sind. Weitere geeignete kationische Polymere sind alkylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine. Bei der Alkoxylierung verwendet man z.B. pro NH-Einheit in Polyethylenimin 1 bis 5 Ethylenoxid-
20 bzw. Propylenoxideinheiten.

Geeignete Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere sind außerdem Polyamidoamine, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind.
25 Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure,
30 Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylen-
35 triamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylen-diamin und Bis-aminopropylethylen-diamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das
40 bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 mol eines Polyalkylenpolyamins.

Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder Bortrifluorid-
5 etheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.

Auch die gegebenenfalls vernetzten Polyamidoamine, die gegebenenfalls noch zusätzlich vor der Vernetzung mit Ethylenimin gepfropft sind, kommen als kationische Polymere in Betracht. Die vernetzten, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine sind wasserlöslich und haben z.B. ein mittleres Molgewicht von 3000 bis 1 Million Dalton. Übliche Vernetzer sind z.B. Epichlorhydrin oder
15 Bischlorhydrinether von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen.

Weitere Beispiele für kationische Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthalten, sind Polydiallyldimethylammoniumchloride. Polymerisate dieser Art sind ebenfalls bekannt.

20 Weitere geeignete kationische Polymere sind Copolymerisate aus beispielsweise 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-%, Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 70 bis 30 mol-%, an kationischen Monomeren wie Dialkylaminoalkyl-
25 acrylamid, -acrylester und/oder -methacrylamid und/oder -methacrylester. Die basischen Acrylamide und Methacrylamide liegen ebenfalls vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Als Beispiele seien genannt N-Tri-
methyllammoniummethylacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethyl-
30 methacrylamidchlorid, N-Trimethylammoniummethylesterchlorid, N-Trimethylammoniummethylacrylesterchlorid, Trimethylammoniummethylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniummethylestermethacrylamidmethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethylacrylamidethosulfat, N-Ethyldimethylammoniummethylestermethacrylamidethosulfat, Trimethylam-
35 moniumpropylacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid, Trimethylammoniumpropylacrylamidmethosulfat, Trimethylammoniumpropylmethacrylamidmethosulfat und N-Ethyldimethylammoniumpropylacrylamidethosulfat. Bevorzugt ist Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid.

40 Weitere geeignete kationische Monomere für die Herstellung von (Meth)acrylamid-Polymerisaten sind Diallyldimethylammoniumhalogenide sowie basische (Meth)acrylate. Geeignet sind z.B. Copolymerisate aus 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 30 bis 70 mol-%, Acrylamid und/oder Methacrylamid und 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise
45 70 bis 30 mol-%, Dialkylaminoalkylacrylaten und/oder -methacrylaten wie Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethyl-

15

aminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und Dimethylaminopropylacrylat. Basische Acrylate oder Methacrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit 5 Methylchlorid oder mit Dimethylsulfat erfolgen.

Als kationische Polymere, die Amino- und/oder Ammoniumgruppen aufweisen, kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisieren von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die oben als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamide beschrieben sind.

15 Die kationischen Polymerisate haben z.B. K-Werte von 8 bis 300, vorzugsweise 100 bis 180 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25 % und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%). Bei einem pH-Wert von 4,5 haben sie beispielsweise eine Ladungsdichte von mindestens 1, vorzugsweise mindestens 4 mVal/g Polyelektrolyt.

Beispiele für bevorzugt in Betracht kommende kationische Polymere sind Polydimethyldiallylammoniumchlorid, Polyethylenimin, Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, basische Monomere einpolymerisiert enthaltende Copolymere von Acrylamid oder Methacrylamid, Lysineinheiten enthaltende Polymere oder deren Mischungen. Beispiele für kationische Polymere sind:

Copolymere aus 50 mol-% Vinylpyrrolidon und 50 mol-% Trimethylammoniumethylmethacrylat-Methosulfat, M_w 1000 bis 500 000,

Copolymere aus 30 mol-% Acrylamid und 70 mol-% Trimethylammoniumethylmethacrylat-Methosulfat, M_w 1000 bis 1 000 000,

35 Copolymere aus 70 mol-% Acrylamid und 30 mol-% Dimethylaminoethylmethacrylamid, M_w 1000 bis 1 000 000,

Copolymere aus 50 mol-% Hydroxyethylmethacrylat und 50 mol-% 2-Dimethylaminoethylmethacrylamid, M_w 1000 bis 500 000.

40 Weiterhin ist es auch möglich, in untergeordnetem Maße (< 10 Gew.-%) an anionischen Comonomeren einzupolymerisieren, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure oder Alkalisalze der genannten Säuren.

45

16

Copolymere aus 70 mol-% Hydroxyethylmethacrylat und 30 mol-% 2-Dimethylaminoethylmethacrylamid; Copolymere aus 30 mol-% Vinylimidazol-Methochlorid, 50 mol-% Dimethylaminoethylacrylat, 15 mol-% Acrylamid, 5 mol-% Acrylsäure,

5

Polylysine mit M_w von 250 bis 250 000, vorzugsweise 500 bis 100 000 sowie Lysin-Cokondensate mit Molmassen M_w von 250 bis 250 000, wobei man als cokondensierbare Komponente z.B. Amine, Polyamine, Ketendimere, Lactame, Alkohole, alkoxylierte Amine, 10 alkoxylierte Alkohole und/oder nichtproteinogene Aminosäuren einsetzt,

Vinylamin-Homopolymere, 1 bis 99 mol-% hydrolysierte Polyvinylformamide, Copolymerisate aus Vinylformamid und Vinylacetat, 15 Vinylalkohol, Vinylpyrrolidon oder Acrylamid mit Molmassen von 3 000 bis 500 000,

Vinylimidazol-Homopolymere, Vinylimidazol-Copolymere mit Vinylpyrrolidon, Vinylformamid, Acrylamid oder Vinylacetat mit Molmassen von 5 000 bis 500 000 sowie deren quaternäre Derivate, 20

Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine oder amidierte Polyethylenimine mit Molmassen von 500 bis 3 000 000,

25 Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, die als Aminkomponente Imidazol, Piperazin, C_1 - C_8 -Alkylamine, C_1 - C_8 -Dialkylamine und/oder Dimethylaminopropylamin enthalten und die eine Molmasse von 500 bis 250 000 aufweisen,

30 basische (Meth)acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere, basische quaternäre (Meth)acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere mit Molmassen von 10 000 bis 2 000 000.

35 Um anionisch dispergierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere kationisch zu modifizieren, kann man sie zusätzlich zu einer Behandlung mit kationischen Polymeren gegebenenfalls noch mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden behandeln. Eine Belegung der Partikel mit mehrwertigen Metallionen 40 wird erzielt, indem man beispielsweise zu einer wäßrigen Dispersion anionisch dispergierter hydrophober Polymerer eine wäßrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen, mehrwertigen Metallsalzes zugibt oder ein wasserlösliches, mehrwertiges Metallsalz darin löst, wobei man die Modifizierung der anionisch dispergier- 45 ten hydrophoben Partikeln mit kationischen Polymeren entweder vor, gleichzeitig oder nach dieser Behandlung vornimmt. Geeignete Metallsalze sind beispielsweise die wasserlöslichen Salze von Ca,

17

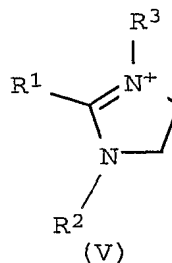
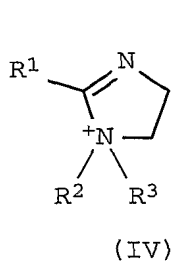
Mg, Ba, Al, Zn, Fe, Cr oder deren Mischungen. Auch andere wasserlösliche Schwermetallsalze, die sich beispielsweise von Cu, Ni, Co und Mn ableiten, sind prinzipiell verwendbar, jedoch nicht in allen Anwendungen erwünscht. Beispiele für wasserlösliche Metallsalze sind Calciumchlorid, Calciumacetat, Magnesiumchlorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid, Bariumchlorid, Zinkchlorid, Zinksulfat, Zinkacetat, Eisen-(II)-sulfat, Eisen-(III)-chlorid, Chrom-(III)-sulfat, Kupfersulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat und Mangansulfat. Bevorzugt werden die wasserlöslichen Salze von Ca, Al und Zn zur Kationisierung verwendet.

Die Umladung der anionisch dispergierten hydrophoben Polymeren gelingt auch mit kationischen Polymeren und kationischen Tensiden. Potentiell geeignet sind hierfür kationische Tenside von sehr unterschiedlicher Struktur. Eine Übersicht über eine Auswahl geeigneter kationischer Tenside ist in Ullmanns Enzyklopädie der Industriellen Chemie, Sechste Edition, 1999, Electronic Release, Kapitel "Surfactants", Chapter 8, Cationic Surfactants zu finden.

Besonders geeignete kationische Tenside sind z.B.

C₇-C₂₅-Alkylamine,
C₇-C₂₅-N,N-Dimethyl-N-(hydroxyalkyl)ammonium-salze,
mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C₇-C₂₅)-alkyldimethylammoniumverbindungen,

Esterquats wie z.B. quaternäre veresterte Mono-, Di- oder Tri-alkanolamine, die mit C₈-C₂₂-Carbonsäuren verestert sind,
Imidazolinquats wie z.B. 1-Alkyl-imidazoliniumsalze der allgemeinen Formeln IV oder V



40
wobei

R¹ = C₁-C₂₅-Alkyl oder C₂-C₂₅-Alkenyl,
R² = C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxyalkyl und
45 R³ = C₁-C₄-Alkyl, Hydroxyalkyl oder ein Rest R¹-CO-X-(CH₂)_n- mit
X = O oder NH und n=2 oder 3 und

wobei mindestens ein Rest $R^1 = C_7-C_{22}$ -Alkyl oder C_7-C_{22} -Alkenyl ist.

Bei vielen gewerblich technischen Anwendungen und Anwendungen im häuslichen Alltag ist die Modifizierung der Eigenschaften von glatten oder strukturierten harten Oberflächen mit Dispersionen von Bedeutung. Nicht immer ist es möglich, die Modifizierung der Oberflächen durch Tränk-, Sprüh- und Streichprozesse mit konzentrierten Dispersionen durchzuführen. Häufig ist es wünschenswert, die Modifizierung mit Hilfe einer Spülung des zu behandelnden Materials mit einer stark verdünnten, eine aktive Substanz enthaltenden Flotte oder durch Aufsprühen einer stark verdünnten wäßrigen Formulierung auszuführen. Dabei ist es häufig wünschenswert, die Modifizierung der Oberfläche von Materialien im Zusammenhang mit einer Reinigung und/oder Pflege bzw. Imprägnierung der Oberfläche zu kombinieren. In der Praxis kommen Oberflächen von unterschiedlichen Materialien in Betracht. Unter harten Oberflächen werden z.B. harte makroskopische Oberflächen wie Boden- und Wandbeläge, Sichtbeton, Steinfassaden, verputzte Fassaden, Glasflächen, Keramikoberflächen, Metalloberflächen, emaillierte Oberflächen, Kunststoffoberflächen, Holzoberflächen, Oberflächen von beschichteten Hölzern oder lackierte Oberflächen, mikroskopische Oberflächen wie poröse Körper (z.B. Schäume, Hölzer, Leder, poröse Baustoffe, poröse Mineralien), Boden- und Wandanstriche oder -beschichtungen und Zellstoffvliese verstanden. Bevorzugt behandelte harte Oberflächen sind Boden- und Wandgegenstände aus Glas und Metall sowie lackierte Metalloberflächen.

Die Modifizierung der Oberflächen kann beispielsweise in einer Hydrophobierung, Soil-Release-Ausrüstung von Materialien aus Polyester, Schmutz-abweisenden Ausrüstung, einer Verstärkung des nicht-textilen Faserverbundes und dem Schutz vor chemischen oder mechanischen Einflüssen bzw. Beschädigungen bestehen.

Die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren werden zur Behandlung von harten Oberflächen der oben beispielhaft genannten Materialien, als Zusatz zu Spül-, Imprägnier-, und Reinigungsmitteln verwendet. Sie können beispielsweise als alleinige aktive Komponente in wäßrigen Spülbädern eingesetzt werden und bewirken je nach Zusammensetzung des Polymeren z.B. eine Erleichterung der Schmutzablösung bei einer nachfolgenden Reinigung z.B. von Autos in automatischen Waschanlagen, eine geringere Schmutzhaftung beim Gebrauch, eine Verbesserung des Strukturerhalts von nicht-textilen Fasern, z.B. non-wovens, sowie eine Hydrophobierung der Oberfläche von gereinigten Gegenständen.

19

Die Behandlung von harten Oberflächen erfolgt mit wäßrigen Flotten, die beispielsweise 2,5 bis 300 ppm, vorzugsweise 5 bis 200 ppm und insbesondere 10 bis 100 ppm mindestens eines kationischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich bis zu 10 mmol/l, bevorzugt bis zu 5 mmol/l, besonders bevorzugt bis zu 3,5 mol/l, wasserlösliche Salze von mehrwertigen Metalle, insbesondere Salze von Ca, Mg oder Zn und/oder bis zu 2 mmol/l, vorzugsweise bis zu 0,75 mmol/l, wasserlösliche Al-Salze und/oder bis zu 600 ppm, vorzugsweise bis zu 300 ppm, Kationtenside enthalten. Die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung im Spül-, Imprägnier- oder Reinigungsbad beträgt beispielsweise 0,0002 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,0005 bis 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gew.-%.

Bei der Reinigung von harten Oberflächen im Haushalt und im gewerblichen Bereich lassen sich die erfindungsgemäßen kationisch belegten polymeren Partikel auf vielfache Weise nutzen:

Bei Verwendung von Partikeln, die anionische Gruppen im Polymer enthalten, läßt sich die Oberfläche nach dem Reinigen mit einer Spülformulierung so modifizieren, daß Schmutz im nächsten Reinigungsschritt leichter entfernt wird.

Beispielsweise wird die Grundreinigung mit einem neutralen oder alkalischen Reiniger vorgenommen und die Oberfläche anschließend mit einer sauren Nachspülformulierung, welche die erfindungsgemäßen Partikel enthält, gespült. In der nächsten Reinigung wird der Schmutz leichter abgelöst. Die hierfür eingesetzten polymeren Partikel sind in neutralem oder alkalischem Wasser quellbar oder löslich.

In einer anderen Ausführungsform werden die kationischen Partikel direkt der Reinigungsformulierung zugesetzt und modifizieren die Oberfläche derart, daß Schmutz weniger stark an der Oberfläche haftet. Beispielsweise lassen sich Fluor-Gruppen enthaltende kationisch modifizierte polymere Partikel in solchen Formulierungen einsetzen. Vorzugsweise enthalten solche Polymere über 10 Gew.-%, besonders bevorzugt über 25 Gew.-%, Fluorgruppen enthaltender Monomere.

In einer anderen Ausführungsform wird die Oberfläche mit einer Imprägnier-Formulierung behandelt, wodurch die Oberfläche wasserabweisend wird. Beispielsweise lassen sich kationisch modifizierte polymere Partikeln, deren Polymere nur einen Gehalt an anionischen Gruppen tragenden Monomeren unter 10 Gew.-%, vorzugs-

20

weise unter 5 Gew.-%, aufweisen, in solchen Formulierungen einsetzen.

Mittel zur Behandlung von harten Oberflächen können flüssig, gel-
5 förmig oder fest sein.

Die Mittel können z.B. folgende Zusammensetzung aufweisen:

- 10 (a) 0,05 bis 40 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- 15 (b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Ca, Mg, Al, Zn und/oder 0,01 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids und/oder 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- 20 (c) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs wie Säuren oder Basen, anorganische Builder, organische Co-builder, weitere Tenside, polymere Farbübertragungsinhibitoren, polymere Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Enzyme, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Silikonöle, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Lösemittel, Hydro-
25 trope, Verdicker und/oder Alkanolamine und
- (d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel solche
30 hydrophobe Polymere, die 25 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben.

35 Die Mittel dieser bevorzugten Ausführungsform sind besonders geeignet, schmutzablösungsfördernde Eigenschaften zu erzielen. Von so behandelten Oberflächen werden Anschmutzungen bei der nächsten Reinigung leichter entfernt.

40 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel solche hydrophobe Polymere, die mindestens 75 Gew.-% eines wasserunlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben.

45

21

Die Mittel dieser bevorzugten Ausführungsform sind besonders geeignet, hydrophobierende bzw. imprägnierende Eigenschaften zu erzielen. Von so behandelten Oberflächen wird Wasser in deutlich geringerem Maße aufgenommen bzw. durchgelassen.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die Mittel solche hydrophobe Polymere, die 10 bis 100 Gew.-% eines Fluorsubstituenten enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten und eine Teilchengröße von 10 nm

10 bis 100 µm haben.

Die Mittel dieser bevorzugten Ausführungsform sind besonders geeignet, schmutzabweisende Eigenschaften zu erzielen. Von so behandelten Oberflächen wird Öl- oder Fettschmutz in deutlich geringerem Maße aufgenommen.

15

Bevorzugte flüssige oder gelförmige Mittel für die Pflege und Reinigung von harten Oberflächen enthalten beispielsweise

20 (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, durch Behandlung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert sind, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in
25 Wasser dispergiert sind,

(b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,

(c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von
30 Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids und/oder 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,

(d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhalts-
35 stoffs wie Parfum, weitere Tenside, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farbübertragungsinhibitor, nicht-wäßriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und

40

(e) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Bevorzugt sind solche Mittel, die

45 (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 0,5 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymeri-

22

siert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,

- 5 (b) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer Säure,
- (c) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- 10 (d) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- (e) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhalts-
15 stoffs wie Parfum, weitere Tenside, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farbübertragungsinhibitor, nicht-wäßriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und
- (f) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%
20 enthalten.

Ein weiteres Beispiel für eine flüssige oder gelförmige Reinigungs- und Pflegeformulierung ist ein Mittel folgender Zusammen-
25 setzung:

- (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren
30 Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,
- 35 (c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids und/oder 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- 40 (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (e) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farb-
45 stoffe und

(f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.

Eine andere flüssige oder gelförmige saure Reinigungsformulierung enthält z.B.

5

(a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,

10

(b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,

(c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren,

15

(e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,

(f) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Tenside, Verdicker, Lösemittel, Hydro-trope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und

20

(g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.

25

Bevorzugte flüssige oder gelförmige saure Reinigungsformulierungen mit schmutzablösungsfördernder Wirkung können die folgende Zusammensetzung haben:

30 (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 25 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,

35

(b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,

40 (c) 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren kationischen Polymeren,

(d) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,

45

(e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säure,

24

- (f) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (g) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
- 5 (h) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.
- 10 Auch feste Reinigungsformulierungen sind üblich, z.B. Mischungen aus
- (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren
- 15 Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- 20 (c) 0 bis 10 Gew.-% eines kationischen Polymeren,
- (d) 0 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- 25 (e) 0 bis 80 Gew.-% eines anorganischen Builders, Stellmittels und/oder Scheuermittels,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% eines Komplexbildners und/oder organischen
- 30 Cobuilders,
- (g) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Glanzbildner, Wachse, Öle, Parfum, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbstoffe
- 35 und
- (h) Wasser auf 100%.

Ein weiteres Beispiel für eine flüssige oder gelförmige Nachspül- und Imprägnierformulierung ist eine Mischung aus

40

- (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren
- 45 Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,

25

- (b) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,
- (c) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer Säure, vorzugsweise einer Carbonsäure,
- (d) 0 bis 10 Gew.-% eines kationischen Polymeren,
- (e) 0 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- (f) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Verdicker, Komplexbildner, Lösemittel, Öle, Wachse, Hydrotrope, Schaumdämpfer, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum, Farbstoffe und
- (g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser.

Als Säuren kommen sowohl Mineralsäuren wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder organische Säuren wie Carbonsäuren oder Sulfonsäuren in Betracht. Starke Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Sulfonsäuren werden dabei in der Regel in teilneutralisierter Form eingesetzt.

Die vorstehend beschriebenen flüssigen oder gelförmigen Spül-, Pflege- und Reinigungsmittelformulierungen können auf Basis derselben Inhaltsstoffe auch als feste Zusammensetzungen formuliert werden. Beispiele für feste Formen sind Pulver, Granulate und Tabletten.

Zur Herstellung fester Zusammensetzungen kann es erforderlich sein, zusätzlich Stellmittel, Sprühhilfsmittel, Agglomerationshilfsmittel, Coatinghilfsmittel oder Bindemittel zuzusetzen. Zur Gewährleistung der Wirkung sowie eines guten Auflösungsverhaltens kann es zusätzlich erforderlich sein, auflösungsunterstützende Komponenten wie gut wasserlösliche Salze, polymere Sprengmittel oder Kombinationen von Säuren und Hydrogencarbonat zuzugeben.

Die kationische Modifizierung der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren wird vorzugsweise vor dem Einsatz in den wäßrigen Behandlungsmitteln vorgenommen, sie kann jedoch auch bei der Herstellung der wäßrigen Behandlungsmittel bzw. der Anwendung von anionisch emulgierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm erfolgen, indem man z.B. wäßrige Dispersionen der in Betracht kommenden teilchenförmigen Polymeren mit den anderen Bestandteilen des jeweiligen Behandlungsmittels in Gegenwart von kationischen Polymeren und

26

gegebenenfalls zusätzlich von wasserlöslichen Salzen mehrwertiger Metalle und/oder kationischer Tenside mischt.

In einer besonderen Ausführungsform kann man auch die anionischen
5 Partikel oder diese Partikel enthaltende Formulierungen direkt der Spül- oder Reinigungsflotte zusetzen, wenn gewährleistet ist, daß in der Flotte ausreichende Mengen an kationischen Polymeren und gegebenenfalls an mehrwertigen Metallionen und/oder Kation-

10

tensiden in gelöster Form vorliegen.
Die anionischen Partikel oder diese Partikel enthaltende Formulierung können auch vor, nach oder zugleich mit einer kationische Polymere oder gegebenenfalls Kationtenside enthaltenden Formulierung zudosiert werden.

15

Beispiele für die Zusammensetzung typischer anionischer Dispersionen, die durch Mischen mit kationischen Polymeren und gegebenenfalls zusätzlich wasserlöslichen Salzen mehrwertiger Metalle und/oder kationischen Tensiden sowie gegebenenfalls anderen
20 Komponenten zu Spül-, Pflege-, Imprägnier- und Reinigungsmitteln für die Behandlung von harten Oberflächen verarbeitet werden können, sind die nachstehend beschriebenen Dispersionen I bis III, deren dispergierte Teilchen jeweils bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung als diskrete Partikel mit dem angegebenen
25 mittleren Teilchendurchmesser zu beobachten sind:

Dispersion I

40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 56 Gew.-% Ethylacrylat, 33 Gew.-% Methacrylsäure und 11 Gew.-% Acrylsäure
30 mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 288 nm. Die Dispersion enthielt 1,25 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und 20 Gew.-% einer niedermolekularen Stärke als Schutzkolloid. Sie hatte einen pH-Wert von 4.

35

Dispersion II

30 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 66 Gew.-% Ethylacrylat, 4 Gew.-% Methacrylsäure, 26 Gew.-% Acrylsäure und 4
40 Gew.-% Acrylamid. Der mittlere Durchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersion betrug 176 nm. Die Dispersion enthielt 0,8 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 4.

45

Dispersion III

30 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 50 Gew.-% Ethylacrylat und 50 Gew.-% Methacrylsäure mit einem mittleren
5 Durchmesser der dispergierten Teilchen von 123 nm. Die Dispersion enthielt 0,8 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 4.

Aus den Dispersionen I bis III können typische erfindungsgemäße
10 Formulierungen mit Schmutzablösungs-fördernder Wirkung hergestellt werden, die beispielsweise bei der Reinigung von Geschirr im Spülgang, bei der Nachbehandlung von Boden bzw. Bodenbelägen nach der Reinigung oder bei der Nachspülung von Autos nach der
15 Wäsche in einer Dosierung von 0,1 bis 10 g/l, bevorzugt 2 bis 5 g/l, besonders bevorzugt 3 g/l, eingesetzt werden:

Dispersion IV

35 gew.-%ige Dispersion eines Polymers aus 64 Gew.-% n-Butylacrylat, 32 Gew.-% Methylmethacrylat und 4 Gew.-% Acrylsäure. Der
20 mittlere Durchmesser der dispergierten Teilchen der Dispersion betrug 80 nm. Die Dispersion enthält 1,5 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und hatte einen pH-Wert von 6.

25 Dispersion V

Anionische Fluorpolymerdispersion Nuva[®]FTA-4 (Clariant).

Formulierung I

30 50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III
1,5 Gew.-% Ameisensäure
1,5 Gew.-% Imidazol-Epichlorhydrin-Polymer der Molmasse
M_w 12 000 und
35 Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Formulierung II

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III
40 1,5 Gew.-% Ameisensäure
1,5 Gew.-% Imidazol-Epichlorhydrin-Polymer der Molmasse
M_w 12 000
10 Gew.-% eines Esterquats (Methylquat des Di-Talgfettsäureesters von Triethanolamin) und
45 Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Formulierung III

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III

2 Gew.-% 2N Schwefelsäure

- 5 1,5 Gew.-% wasserlösliches vernetztes Polyethylenimin der Molmasse M_w 1 000 000 und

Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Formulierung IV

10

50 Gew.-% einer der oben beschriebenen Dispersionen I bis III

2 Gew.-% 2N Schwefelsäure

1,5 Gew.-% wasserlösliches vernetztes Polyethylenimin der Molmasse M_w 1 000 000

- 15 5 Gew.-% eines Esterquats (Methylquat des Di-Talgfettsäureesters von Triethanolamin) und

Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

Aus den Dispersionen IV und V können typische erfindungsgemäße

- 20 Formulierungen mit imprägnierender Wirkung hergestellt werden, die beispielsweise zur wasserabweisenden oder ölabweisenden Imprägnierung von Holz, Leder, Putz, Anstrichen, Zellstoffvliesen und Lacken in einer Dosierung von 1 - 10 g/l verwendet werden können. Die Anwendung kann durch Spülung der Oberfläche oder
- 25 durch Aufsprühen der verdünnten Flotte erfolgen.

Formulierung V

15 Gew.-% der oben beschriebenen Dispersion IV

- 30 0,25 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 5 000

5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon

Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%,

wobei alle Komponenten mit Ameisensäure auf pH 6 eingestellt wurden.

35

Formulierung VI

30 Gew.-% der oben beschriebenen Dispersion V

0,1 Gew.-% Polyethylenimin der Molmasse M_w 25 000

- 40 2,5 Gew.-% Calciumacetat

5 Gew.-% Ameisensäure

Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%.

45

29

Die Formulierungen I bis IV können gegebenenfalls weitere Bestandteile wie übliche Soil-Release-Polymere für Polyester, Vergrauungsinhibitoren, Parfum, Farbstoffe, Enzyme, Hydrotrope, Lösemittel, nichtionische Tenside, Silikonöl, einen Textilweichmacher und/oder einen Verdicker enthalten.

Als hydrophobierender und schmutzabweisender Zusatz zu Spül- und Reinigungsmitteln kommen beispielsweise folgende wäßrige Dispersionen in Betracht, deren dispergierte Teilchen einen mittleren Durchmesser von 10 nm bis 100 µm haben:

Anionisches Dispergiermittel enthaltende Copolymerisate aus Butylacrylat und Styrol

Anionisches Dispergiermittel enthaltende Copolymerisate aus Butylacrylat und Vinylacetat

Anionisches Dispergiermittel enthaltende Tetrafluorethylen-Polymere.

Der anionische Charakter der oben genannten Dispersionen kann gegebenenfalls zusätzlich dadurch eingestellt werden, daß man die Polymeren in Gegenwart von geringen Mengen (bis zu 10 Gew.-%) an anionischen Monomeren wie Acrylsäure, Styrolsulfonsäure, Vinylphosphonsäure oder Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure polymerisiert. Diese Dispersionen werden vorzugsweise zunächst kationisch modifiziert durch Behandlung mit kationischen Polymeren und gegebenenfalls wasserlöslichen Salzen von mehrwertigen Metallen oder mit kationischen Tensiden, oder man nimmt die kationische Modifizierung der Dispersionen während der Herstellung der Spül- oder Pflegemittel vor, wie oben unter den Formulierungen I bis VI beschrieben ist.

Die in den verschiedenen Formulierungen genannten Tenside, Builder, Cobuilder, Komplexbildner, Lösemittel, Farbübertragungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Vergrauungsinhibitoren, Enzyme, Parfume, Lösemittel, Verdicker, Öle, Wachse, Hydroptrope, Schaumdämpfer, Silikone, Glanzbildner und Farbstoffe können im Rahmen der üblicherweise in Spül-, Pflege-, Wasch- und Reinigungsformulierungen gebräuchlichen Einsatzstoffe kombiniert werden. Für typische Inhaltsstoffe sei verwiesen auf das Kapitel Detergents (Teil 3, Detergent Ingredients, Teil 4, Household Detergents und Teil 5, Institutional Detergents) in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition, 2000 Electronic Version 2.0.

Bevorzugte nichtionische Tenside sind z.B. alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholethoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate, die mit 3 bis 15 mol Ethylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich mit 1

30

bis 4 mol Propylenoxid oder Butylenoxid alkoxyliert sind, sowie Blockpolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit einer Molmasse von 900 bis 12 000 und einem Gewichtsverhältnis von Ethylenoxid zu Propylenoxid von 1 bis 20.

5

Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind C_{13}/C_{15} -Oxoalkoholethoxylate und C_{12}/C_{14} -Fettalkoholethoxylate, die mit 3 bis 11 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol oder zunächst mit 3 bis 10 mol Ethylenoxid und anschließend mit 1 bis 3 mol Propylenoxid pro mol

10 Alkohol alkoxyliert sind.

Bevorzugte anionische Tenside sind z.B. Alkylbenzolsulfonate mit linearen oder verzweigten C_6 - C_{25} -Alkylgruppen, Fettalkohol- oder Oxoalkoholsulfate mit C_8 - C_{22} -Alkylgruppen und Fettalkohol- oder

15 Oxoalkoholethersulfate aus C_8 - C_{22} -Alkoholen, die mit 1 bis 5 mol Ethylenoxid pro mol Alkohol ethoxyliert sind und an der OH-Endgruppe des Ethoxylats sulfatiert sind.

Vorzugsweise werden erfindungsgemäße Formulierungen aniontensidarm, besonders bevorzugt aniontensidfrei formuliert. Wenn Aniontenside in den Formulierungen eingesetzt werden, werden vorzugsweise Ethersulfate eingesetzt.

20

Bevorzugte Lösemittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und Butandiol.

25

Vorzugsweise werden den Formulierungen nur geringe Mengen, besonders bevorzugt keine Lösemittel zugesetzt.

30

Bevorzugte Builder sind Alkalicarbonat, Phosphate, Polyphosphate, Zeolithe und Silikate. Besonders bevorzugte Builder sind Zeolit A, Zeolit P, Schichtsilikate, Soda und Trinatriumpolyphosphat.

35

Bevorzugte Komplexbildner sind Nitriloessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Ethylendiamintetraacetat.

Bevorzugte Cobuilder sind Acrylsäure-Homopolymere, Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere, Polyasparaginsäure und Zitronensäure. Besonders bevorzugte Cobuilder sind Acrylsäure-Homopolymere der Molmasse 1 500 bis 30 000 und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 10:1 bis 1:2 und Molmassen von 4 000 bis 100 000.

40
45

31

Bevorzugte Soil-Release-Polyester sind Polyester von Terephthalsäure, Ethylenglykol und Polyethylenglykol, wobei Polyethylenglykole mit Molmassen von 1 000 bis 5 000 einkondensiert sind, sowie solche Polyester, in denen Terephthalsäure zu bis 50 mol-% er-

5 setzt ist durch Sulfocarbonsäuren bzw. Sulfodicarbonsäuren.

Bevorzugte Farbübertragungsinhibitoren sind Polyvinylpyrrolidon der Molmassen 8 000 bis 70 000, Vinylimidazol/Vinylpyrrolidon-Copolymere mit einem Molverhältnis der Monomeren von 1:10 bis 2:1

10 und Molmassen von 8 000 bis 70 000 sowie Poly-4-vinylpyridin-N-oxide mit Molmassen von 8 000 bis 70 000.

Bevorzugte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Cellulasen und Amylasen.

15

Erfindungsgemäße Formulierungen können gegebenenfalls zusätzlich weitere Schutzkolloide zur Stabilisierung des dispersen Zustandes enthalten. Dies ist insbesondere bei flüssigen Formulierungen von besonderer Bedeutung, um ein Koagulieren zu verhindern. Die

20 Schutzkolloide können aber auch vorteilhaft festen Formulierungen zugesetzt werden, um ein Koagulieren bei der Anwendung zu verhindern.

Als Schutzkolloide können wasserlösliche Polymere, insbesondere

25 wasserlösliche nichtionische Polymere eingesetzt werden. Vorzugsweise haben geeignete Schutzkolloide Molmassen von 800 bis 200 000, besonders bevorzugt von 5 000 bis 75 000, insbesondere von 10 000 bis 50 000.

30 Geeignete Schutzkolloide sind z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykol, Blockpolymere von Ethylenoxid und Propylenoxid, enzymatisch abgebaute Stärken und Polyacrylamide.

Die mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen von kationisch modifizierten, hydrophoben Polymeren behandelten harten

35 Oberflächen, wie Oberflächen von Glas, Kunststoffen, Metallen, Holz und Keramik, zeigen veränderte Eigenschaften. Je nach Ausführungsform lassen sich die so behandelten Oberflächen nach einer Anschmutzung leichter in einem nachfolgenden wäßrigen Reinigungsprozeß von den Anschmutzungen befreien als die unbe-

40 handelten Oberflächen und/oder zeigen eine stärkere Abweisung von Öl oder Wasser.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent,

45

Beispiele

Dispersion I

5 40 gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polymers aus 56 Gew.-% Ethylacrylat, 33 Gew.-% Methacrylsäure und 11 Gew.-% Acrylsäure mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 288 nm. Die Dispersion enthielt 1,25 Gew.-% eines Aniontensids als Emulgator und 20 Gew.-% einer niedermolekularen Stärke als Schutzkolloid. Die
10 anionische Dispersion hatte einen pH-Wert von 4.

Zur Prüfung der Soil-Release Eigenschaften von harten Oberflächen wurden Versuche auf Glasplatten durchgeführt:

15 Vergleichsbeispiel 1:

Die Dispersion I wurde mit entionisiertem Wasser vom pH 4 auf einen Gehalt von 0,040 Gew.-% gebracht, eine saubere Glasplatte wurde 5 min in die Dispersion gestellt, anschließend entnommen
20 und an der Luft getrocknet.

Auf die Platte wurde mit Hilfe eines Lippenstiftes ein Fleck aufgebracht. Um sie zu reinigen, wurde die Platte dann 5 min in eine magnetisch gerührte Lösung mit 40°C von 5 g/l Natriumcarbonat und
25 200 mg/l C_{12/14}-Fettalkoholsulfat in Wasser mit 1 mmol Ca-Härte gestellt. Dann wurde die Platte entnommen und geprüft, wie gut die Anschmutzung mit einem feuchten Tuch zu entfernen war.

Beispiel 1:

30 Die Dispersion I wurde mit entionisiertem Wasser vom pH 4 auf einen Gehalt an Partikeln von 10 Gew.-% gebracht. Diese Dispersion wurde unter Rühren mit einem Magnetrührer zum gleichen Volumen einer auf pH 4 eingestellten 1 gew.-%igen wässrigen Lösung
35 von hochmolekularem Polyethylenimin (Molmasse M_w 2 000 000) in 30 min zudosiert. Man erhielt eine über Stunden stabile kationisch modifizierte Dispersion.

Die kationisch modifizierte Dispersion wurde mit entionisiertem
40 Wasser von pH 4 auf einen Feststoffgehalt von 0,040 Gew.-% verdünnt. Dann stellte man eine saubere Glasplatte 5 min in diese Dispersion. Die Glasplatte wurde anschließend entnommen und an der Luft getrocknet. Danach brachte man auf der so behandelten Platte einen Fleck mit einem Lippenstift an.

45

33

Um die Platte zu reinigen, wurde sie 5 min in eine magnetisch gerührte Lösung mit 40°C von 5 g/l Natriumcarbonat und 200 mg/l C_{12/14}-Fettalkoholsulfat in Wasser mit 1 mmol Ca-Härte gestellt. Dann wurde die Platte entnommen und geprüft, wie gut die An-
5 schmutzung mit einem feuchten Tuch zu entfernen war.

Beim Vergleich der Reinigungswirkung von Beispiel 1 mit dem Vergleichsbeispiel 1 beobachtete man eine deutlich bessere Ablösung der Anschmutzung von der Glasplatte, die vor der An-
10 schmutzung mit der kationisch modifizierten Dispersion I behandelt worden war, als von der mit der Dispersion I vorbehandelten Glasplatte.

Zur Prüfung der hydrophobierenden Eigenschaften auf harten Oberflächen wurden Versuche mit Glasoberflächen durchgeführt.
15

Hierfür wurden saubere Glasplatten 10 sec in eine Spülflotte getaucht und dann an der Luft getrocknet. Nach 24 h wurde der Kontaktwinkel eines Wassertropfens gemessen (Beispiel 2). Zum
20 Vergleich wurde der Kontaktwinkel einer sauberen nur mit Wasser behandelten Glasplatte (Vergleichsbeispiel 2) und einer Glasplatte, die mit einer Flotte mit nicht kationisch modifizierten polymeren Partikeln behandelt war (Vergleichsbeispiel 3) verglichen. Ein hoher Wert für den Kontaktwinkel bedeutet dabei eine
25 starke Hydrophobierung der Oberfläche.

Beispiel 2

100 g einer Dispersion aus 570 mg der Dispersion IV und 8 mg
30 Polyethylenimin der Molmasse M_w 25 000 in entionisiertem Wasser wurden hergestellt, indem das Polyethylenimin in 50 ml Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt wurde, dann zu dieser Lösung die Dispersion IV verdünnt mit 30 ml entionisiertem Wasser in 30 min zudosiert wurde, der pH-Wert mit
35 Essigsäure auf 6 nachgestellt wurde und die Messung mit entionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt wurde.

Die erhaltene Dispersion von kationisch modifizierten Partikeln wurde im Verhältnis 1:10 mit Wasser, das 1 mmol/l CaCl₂ enthielt,
40 verdünnt. Diese Flotte wurde zur Spülung der Glasplatte verwendet. Hierfür wurden saubere Glasplatten 10 sec in die Spülflotte getaucht und an der Luft getrocknet. Nach 24 h wurde der Kontaktwinkel eines auf die Oberfläche aufgesetzten Wassertropfens gemessen. Der Kontaktwinkel betrug 61,5°.

45

34

Vergleichsbeispiel 2

Hierfür wurde eine saubere Glasplatte 10 sec in Wasser von pH 6, das 1 mmol/l CaCl_2 enthielt, getaucht und an der Luft getrocknet.

- 5 Nach 24 h wurde der Kontaktwinkel eines auf die Oberfläche aufgesetzten Wassertropfens gemessen. Der Kontaktwinkel betrug $23,9^\circ$.

Vergleichsbeispiel 3

- 10 570 mg der anionischen Dispersion IV wurden mit 50 ml entionisiertem Wasser verdünnt, mit Essigsäure auf pH 6 eingestellt und mit entionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die erhaltene Dispersion von anionischen Partikeln wurde im Verhältnis 1:10 mit Wasser, das 1 mmol/l CaCl_2 enthielt, verdünnt.

15

Diese Flotte wurde zur Spülung der Glasplatte verwendet. Hierfür wurden saubere Glasplatten 10 sec in die Spülflotte getaucht und an der Luft getrocknet. Nach 24 h wurde der Kontaktwinkel eines auf die Oberfläche aufgesetzten Wassertropfens gemessen. Der

- 20 Kontaktwinkel betrug $31,5^\circ$.

Der Vergleich von Beispiel 2 mit dem Vergleichsbeispiel 2 zeigt, daß durch Spülung der Glasoberfläche mit der kationisch modifizierten Dispersion im Vergleich zur unbehandelten Glasober-

25 fläche eine starke Hydrophobierung erzielt wird. Der Vergleich mit dem Vergleichsbeispiel 3, bei dem die Spülung ohne vorherige kationische Modifizierung der Partikel erfolgte, zeigt, daß ohne die kationische Modifizierung nur eine sehr viel geringere Hydrophobierung eintritt.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verwendung von kationisch modifizierten, teilchenförmigen,
5 hydrophoben Polymeren, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt, als Zusatz zu Spül-, Reinigungs- und Imprägniermitteln für harte Oberflächen.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren durch Behandlung von wäßrigen Dispersionen teilchenförmiger, hydrophober Polymerer mit einer Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm mit einer wäßrigen Lösung von kationischen
15 Polymeren erhältlich sind.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersionen der teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren mit Hilfe eines anionischen Emulgators und/oder anionischen Schutzkolloids stabilisiert sind.
20
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren mindestens ein anionisches Monomer einpolymerisiert enthalten.
25
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten Dispersionen von teilchenförmigen hydrophoben Polymeren in 0,1 gew.-%iger wäßriger Dispersion ein Grenzflächenpotential von -5 bis +50 mV
30 besitzen.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wäßrigen Dispersionen der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren 2 bis 12 beträgt.
35
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung in einem Spül- oder Imprägnierbad oder in der Reinigungsmittel-
40 flotte 0,0002 bis 1,0 Gew.-% beträgt.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren bei der Anwendung in
45

einem Spül- oder Imprägnierbad oder in der Reinigungsmittelflotte 0,002 bis 0,05 Gew.-% beträgt.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als kationische Polymere Vinylamineinheiten enthaltende Polymere, Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere, quaternäre Vinylimidazoleinheiten enthaltende Polymere, Kondensate aus Imidazol und Epichlorhydrin, vernetzte Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte vernetzte Polyamidoamine, Polyethylenimine, alkoxylierte Polyethylenimine, vernetzte Polyethylenimine, amidierte Polyethylenimine, alkylierte Polyethylenimine, Polyamine, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate, alkoxylierte Polyamine, Polyallylamine, Polydimethyldiallylammoniumchloride, basische (Meth)Acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere, basische quaternäre (Meth)Acrylamid- oder -estereinheiten enthaltende Polymere und/oder Lysinkondensate einsetzt.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die kationisch modifizierten, teilchenförmigen, hydrophoben Polymeren zusätzlich durch Belegung mit mehrwertigen Metallionen und/oder kationischen Tensiden kationisch modifiziert sind.
11. Mittel zur Behandlung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es
- (a) 0,05 bis 40 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- (b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Ca, Mg, Al, Zn und/oder 0,01 bis 30 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids und/oder 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- (c) 0 bis 80 Gew.-% mindestens eines üblichen Zusatzstoffs wie Säuren oder Basen, anorganische Builder, organische Cobuilder, weitere Tenside, polymere Farbübertragungsinhibitoren, polymere Vergrauungsinhibitoren, Soil Release Polymere, Enzyme, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Silikonöle, Lichtschutzmittel, Farbstoffe, Lösemittel, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine und

(d) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%

enthält.

- 5 12. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren 25 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten.
- 10 13. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren mindestens 75 Gew.-% eines wasserunlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten.
- 15 14. Mittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophoben Polymeren 10 bis 100 Gew.-% eines Fluorsubstituenten enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten.
- 20 15. Flüssiges oder gelförmiges Mittel für die Pflege und Reinigung von harten Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es
- (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, durch
25 Behandlung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert sind, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
- 30 (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
- (c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids und/oder 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
35
- (d) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, weitere Tenside, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farbübertragungsinhibitor, nicht-wäßriges Lösemittel, Hydrotrop, Verdicker und/oder Alkanolamin und
40
- (e) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%
45
- enthält.

16. Mittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es

- 5 (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 5 bis 45 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,
- 10 (b) 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einer Säure,
- (c) 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- 15 (d) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- 20 (e) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines anderen üblichen Inhaltsstoffs wie Parfum, weitere Tenside, Silikonöl, Lichtschutzmittel, Farbstoff, Komplexbildner, Vergrauungsinhibitor, Soil-Release-Polyester, Farbübertragungsinhibitor, nicht-wäßriges Lösemittel, Hydrotrop,
- 25 Verdicker und/oder Alkanolamin und
- (f) Wasser zur Ergänzung auf 100 Gew.-%
- enthält.
- 30

17. Flüssige oder gelförmige Reinigungs- und Pflegeformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- 35 (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Bellegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- 40 (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,
- (c) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids und/oder 0,01 bis 15 Gew.-% mindestens eines kationischen Polymeren,
- 45

39

- (d) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (e) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydro-
5 trope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
- (f) 0 bis 90 Gew.-% Wasser
- 10 enthält.
18. Flüssige oder gelförmige saure Reinigungsformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 15 (a) 0,1 bis 30 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die mindestens eine Gruppe von anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und in Wasser dispergiert sind,
- 20 (b) 0,05 bis 20 Gew.-% einer Säure,
- (c) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen kationischen Polymeren,
- 25 (e) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- (f) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Tenside, Verdicker, Lösemittel,
30 Hydrotrope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
- (g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser
- 35 enthält.
19. Flüssige oder gelförmige saure Reinigungsformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie
- 40 (a) 0,5 bis 25 Gew.-% teilchenförmige, hydrophobe Polymere, die 25 bis 60 Gew.-% eines mindestens eine Carbonsäuregruppe enthaltenden ethylenisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert enthalten, eine Teilchengröße von 10 nm bis 100 µm haben und mit einem anionischen Emulgator und/
45 oder einem anionischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert sind,

40

- (b) 0,01 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,
- 5 (c) 0,01 bis 20 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren kationischen Polymeren,
- (d) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- 10 (e) 0,1 bis 20 Gew.-% mindestens einer Säure,
- (f) 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Komplexbildners,
- 15 (g) 0 bis 20 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie pH-Regulatoren, Stellmittel, Verdicker, Lösemittel, Hydro-trope, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum und/oder Farbstoffe und
- 20 (h) 0 bis 90 Gew.-% Wasser
- enthält.

20. Feste Reinigungsformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie

25

- (a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,
- 30 (b) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- (c) 0 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymeren,
- 35 (d) 0 - 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,
- (e) 0 bis 80 Gew.-% eines anorganischen Builders, Stellmittels und/oder Scheuermittels,
- 40 (f) 0 bis 20 Gew.-% eines Komplexbildners und/oder organischen Cobuilders,

45

41

(g) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Glanzbildner, Wachse, Öle, Parfum, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Farbstoffe und

5

(h) Wasser auf 100%

enthält.

10 21. Flüssige oder gelförmige Nachspül- und Imprägnierformulierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie

(a) 0,05 bis 30 Gew.-% kationisch modifizierte, teilchenförmige, hydrophobe Polymere, deren Oberfläche durch Belegung mit kationischen Polymeren kationisch modifiziert ist und deren Teilchengröße 10 nm bis 100 µm beträgt,

15

(b) 0,1 bis 30 Gew.-% mindestens eines nichtionischen oder anionischen Tensids,

20

(c) 0 bis 10 Gew.-% mindestens einer Säure, vorzugsweise einer Carbonsäure,

(d) 0 - 10 Gew.-% eines kationischen Polymeren,

25

(e) 0 - 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Salzes von Mg, Ca, Zn oder Al und/oder eines kationischen Tensids,

(f) 0 bis 10 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Verdicker, Komplexbildner, Lösemittel, Öle, Wachse, Hydrotrope, Schaumdämpfer, Polycarbonsäuren, Silikone, Glanzbildner, Parfum, Farbstoffe und

30

(g) 0 bis 90 Gew.-% Wasser

35

enthält.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C11D3/37 C11D17/00 C11D17/06 C11D1/02 C11D1/38
 C11D1/66 C11D3/04 C11D3/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------------|
| A | EP 0 372 427 A (KAO CORP) 13 June 1990 (1990-06-13) page 3, line 29 - line 41 page 5, line 11 - line 13; claims 1,2 | 1,2,4,6, 11-13, 15-19 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30 November 1999 (1999-11-30) & JP 11 209793 A (KAO CORP), 3 August 1999 (1999-08-03) abstract | 1,2,11, 15-19,21 |
| A | WO 00 17303 A (RECKITT & COLMANN) 30 March 2000 (2000-03-30) abstract; table 1A | 11,15-19 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2001

Date of mailing of the international search report

24/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/06341

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0372427 | A | 13-06-1990 | JP 1905530 C | 24-02-1995 |
| | | | JP 2151693 A | 11-06-1990 |
| | | | JP 6033415 B | 02-05-1994 |
| | | | EP 0372427 A2 | 13-06-1990 |
| | | | SG 46194 A1 | 20-02-1998 |
| | | | US 5538663 A | 23-07-1996 |
| <hr/> | | | | |
| JP 11209793 | A | 03-08-1999 | NONE | |
| <hr/> | | | | |
| WO 0017303 | A | 30-03-2000 | AU 6098699 A | 10-04-2000 |
| | | | WO 0017303 A1 | 30-03-2000 |
| | | | GB 2341870 A , B | 29-03-2000 |
| <hr/> | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06341

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/37 C11D17/00 C11D17/06 C11D1/02 C11D1/38
C11D1/66 C11D3/04 C11D3/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|-----------------------------|
| A | EP 0 372 427 A (KAO CORP) 13. Juni 1990 (1990-06-13) Seite 3, Zeile 29 - Zeile 41 Seite 5, Zeile 11 - Zeile 13; Ansprüche 1,2 --- | 1,2,4,6, 11-13, 15-19 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 13, 30. November 1999 (1999-11-30) & JP 11 209793 A (KAO CORP), 3. August 1999 (1999-08-03) Zusammenfassung --- | 1,2,11, 15-19,21 |
| A | WO 00 17303 A (RECKITT & COLMANN) 30. März 2000 (2000-03-30) Zusammenfassung; Tabelle 1A ----- | 11,15-19 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. September 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/09/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06341

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| EP 0372427 | A | 13-06-1990 | JP | 1905530 C | 24-02-1995 |
| | | | JP | 2151693 A | 11-06-1990 |
| | | | JP | 6033415 B | 02-05-1994 |
| | | | EP | 0372427 A2 | 13-06-1990 |
| | | | SG | 46194 A1 | 20-02-1998 |
| | | | US | 5538663 A | 23-07-1996 |
| ----- | | | | | |
| JP 11209793 | A | 03-08-1999 | KEINE | | |
| ----- | | | | | |
| WO 0017303 | A | 30-03-2000 | AU | 6098699 A | 10-04-2000 |
| | | | WO | 0017303 A1 | 30-03-2000 |
| | | | GB | 2341870 A ,B | 29-03-2000 |
| ----- | | | | | |